

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-067257

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 8/18

C01G 31/00

H01M 8/04

(21)Application number : 09-222307

(71)Applicant : KASHIMAKITA KYODO HATSUDEN
KK

(22)Date of filing : 19.08.1997

(72)Inventor : NAKAJIMA MASATO
SAWAHATA MASATOSHI
NOMURA YUTAKA
FURUSATO KOICHI
SATO KANJI

(54) PROCESS FOR VANADIUM ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rational process for industrial production of a trivalent or tetravalent, vanadium electrolyte, or a mixture of optionally mixed rate thereof using a pentavalent vanadium compound as a starting material.

SOLUTION: In a process for an electrolyte for vanadium redox battery using vanadium for a positive electrode active material and a negative electrode active material, a vanadium compound having a valency lower than five whose exothermic peak in reoxidation is 600° C or less when measured under air flow by a differential thermal gravimetric analysis is prepared by reducing a compound containing pentavalent, vanadium, and the resulting reduction product is dissolved in a sulfuric acid solution independently or after mixed with the vanadium compound containing pentavalent vanadium to prepare a trivalent and/or tetravalent vanadium electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67257

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 8/18

H 0 1 M 8/18

C 0 1 G 31/00

C 0 1 G 31/00

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

L

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-222307

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月19日

(71) 出願人 591063280

鹿島北共同発電株式会社

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地

(72) 発明者 中島 正人

茨城県鹿嶋市神栖町大字東和田16番地 鹿

島北共同発電株式会社V電池開発室内

(72) 発明者 澤幡 政利

茨城県鹿嶋市神栖町大字東和田16番地 鹿

島北共同発電株式会社V電池開発室内

(72) 発明者 野村 豊

茨城県鹿嶋市神栖町大字東和田16番地 鹿

島北共同発電株式会社V電池開発室内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バナジウム電解液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 5価のバナジウム化合物から、3価、4価又は3価と4価の任意の割合の混合バナジウム電解液を工業的に製造するための、合理的な方法の提供。

【解決手段】 バナジウムを正および負極活物質とするバナジウムレドックス電池用電解液の製造方法において、5価のバナジウムを含む化合物に還元操作を施すことにより、空気流通下における示差熱重量分析によって測定したときに、再酸化の発熱ピークが600℃以下である5価より低い原子価のバナジウム化合物を生成させ、得られた還元生成物を単独で又は5価のバナジウムを含む化合物と混合して硫酸水溶液に溶解させ、3価及び/又は4価のバナジウム電解液を製造することを特徴とする方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バナジウムを正および負極活物質とするバナジウムレドックス電池用電解液の製造方法において、

5価のバナジウムを含むバナジウム化合物に還元操作を施すことにより、空気流通下における示差熱重量分析によって測定したときに、再酸化の発熱ピークが600℃以下である5価より低い原子価のバナジウム化合物を生成させ、得られた還元生成物を単独で又は5価のバナジウムを含むバナジウム化合物と混合して硫酸水溶液に溶解させ、3価、4価、又は3価と4価の混合のバナジウム電解液を製造することを特徴とする方法。

【請求項2】 前記5価のバナジウムを含むバナジウム化合物が、五酸化バナジウム又はメタバナジン酸アンモニウムである請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記五酸化バナジウムが、メタバナジン酸アンモニウム又はトリバナジン酸アンモニウムを酸化雰囲気下で焼成して得られるものである請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記還元操作が、水素、一酸化炭素、低級アルコール及び低級炭化水素からなる群から選ばれる雰囲気下で、400～1000℃の温度で行われる請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記還元操作が、水素雰囲気下で500～700℃の温度で行われる請求項1記載の方法。

【請求項6】 V_2O_3 の硫酸水溶液を調製し、これに V_2O_5 を加えて溶解させ、その際、 V_2O_3 と V_2O_5 の混合割合を $V_2O_3 : V_2O_5$ のモル比で2.9 : 1.1～3.2 : 0.8に調整することにより、45～55モル%の3価のバナジウムおよび55～45モル%の4価のバナジウムからなる混合バナジウム電解液を得る請求項1記載の方法。

【請求項7】 V_2O_3 と V_2O_5 を硫酸水溶液に溶解させ、その際、 V_2O_3 と V_2O_5 の混合割合を $V_2O_3 : V_2O_5$ のモル比で2.9 : 1.1～3.2 : 0.8に調整することにより、45～55モル%の3価のバナジウムおよび55～45モル%の4価のバナジウムからなる混合バナジウム電解液を得る請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、レドックス電池の電解液、特に高純度の3価のバナジウム電解液、4価のバナジウム電解液、又は種々の比率の3価と4価の混合バナジウム電解液を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の地球環境問題を背景にして、太陽電池等の無尽蔵な自然エネルギーを積極的に利用しようとする動きが盛んである。例えば太陽電池、太陽熱を利用した発電や熱回収、風力発電、波力発電（波のエネルギー、海水の温度差を利用した発電）などである。中でも、技術革新の著しい太陽電池が効率の向上と価格の大幅引き下げにより電力用として本格的な実用期を迎えそうな気配にある。また、既存の発電設備においても、昼夜間や季節による大きな電力需要の変動に対応するロードレベリング用の大型2次電池の開発も切望されている。

【0003】バナジウムレドックスフロー電池は、常温、常圧で操作が可能であり、経済的に製造することが出来るため、太陽電池等のバッテリーやロードレベリング用の大型電池としての期待が高まっている。バナジウムレドックス電池は、正極活物質として4価のバナジウム硫酸溶液、負極活物質として3価のバナジウム硫酸溶液を使用する。正極液と負極液は、必ずしも4価と3価でなくても良いが、5価の原料化合物を還元して硫酸に溶解させる必要がある。例えば、4価と3価の等量混合液を正極タンクおよび負極タンクに張り込み、前処理充電を行えば正極液中の3価は選択的に4価になり、負極液中の4価は選択的に3価となるため、正極タンクを全て4価、負極タンクを全て3価とする事が出来る。正極液量と負極液量を異なって充放電を行う場合には、正極液が4価と3価の2 : 1混合液、負極液が4価と3価の1 : 2混合液などであってもよい。

【0004】しかしながら、これまで本発明者らが種々のバナジウム電解液の製造法を提案するまでは、電解還元により小規模に製造する方法しか存在せず、バナジウム電解液の価格が高くなり、バナジウムレドックス電池は実用性に乏しいとされてきた。このため、本発明者らは、先に重質油燃料を燃焼した際に発生する燃焼煤から、水素還元による3価、4価又は3価と4価の混合のバナジウム電解液製造法（特開平8-148177号公報）等を提案し、バナジウム電解液を経済的に工業的規模の製造が可能になった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、5価のバナジウムを含むバナジウム化合物から、3価、4価又は3価と4価の任意の割合の混合バナジウム電解液を工業的に製造するための、より合理的な方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、5価のバナジウムを含むバナジウム化合物に還元操作を施し、特定の物性を有する、硫酸への溶解性の高い3価及び／又は4価のバナジウムを含む低次バナジウム化合物を生成せしめることを特徴とするものである。即ち、還元操作を施された低次バナジウム化合物の物性は、空気中で示差熱重量分析で再酸化の発熱ピークを測定したとき、発熱ピークの位置が600℃以下であることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者らは、バナジウムレドッ

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、5価のバナジウムを含むバナジウム化合物に還元操作を施し、特定の物性を有する、硫酸への溶解性の高い3価及び／又は4価のバナジウムを含む低次バナジウム化合物を生成せしめることを特徴とするものである。即ち、還元操作を施された低次バナジウム化合物の物性は、空気中で示差熱重量分析で再酸化の発熱ピークを測定したとき、発熱ピークの位置が600℃以下であることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者らは、バナジウムレドッ

クス電解液の製造法について、既に種々提案しているが、5価のバナジウム化合物の還元生成物である低次バナジウム化合物はその物性の違いによって硫酸又は硫酸溶液への溶解性が異なり、中には著しく溶解しにくいものがある。穂積らの“BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 46, 2087-2090 (1973) Phase Equilibria in The V_2O_3 - V_2O_4 System at High Temperature *

表-1 低次V酸化物と酸素分圧

酸素分圧 ($-\log P_{O_2}$)	Phase	V^{3+}	V^{4+}
10	V_2O_3	2	trace
8	V_3O_6	2	1
7.4	V_4O_7	2	2
6.5	V_5O_9	2	3
5.9	V_6O_{11}	2	4
5.6	V_7O_{13}	2	5
5.5	$V_8O_{15} + V_2O$	2	6
5.3	V_2O_4		2

【0009】上記の表に示すように、低次バナジウム化合物として、3価と4価の混合比の異なる8種の結晶化合物が知られているが、バナジウム原子と酸素原子の比が一定とならないので、単一化合物として同定することができないものである。従って、本明細書で使用する「低次バナジウム化合物」とは、5価より低い原子価を有するバナジウム化合物を意味し、 V_2O_3 が主なものであるが、上記表-1に示す化合物を包含するものである。

【0010】日本化学会編「新実験化学講座第8巻」無機化合物の合成 [I] 271頁 (昭和51年) には、5価の※30

表-2

酸化物	色	比重	融点 ℃	溶解性	
				水	他の試薬
V_2O_2	淡灰	5.76	灼熱	不溶	溶 (酸)
V_2O_3	黒	4.87	1970	不溶	溶 (HF、硝酸)
V_2O_4	黒	4.3	1967	不溶	溶 (酸)

【0012】一般に、還元されたバナジウムの酸化物の溶解性は悪く、水には完全に不溶であり、溶解するためにはフッ化水素酸、硝酸、王水などを用いる必要がある。硫酸に溶解する場合でも、少量しか溶解せず、電解液に必要とされる2モル以上のバナジウム濃度の電解液を得ることは困難である。還元生成物の物性は、原料及び還元条件によって大きな影響を受けるが、硫酸溶液に反応溶解する機構についての報告は見当たらない。

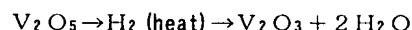
【0013】本発明者らは、原料化合物種、温度、ガス組成などを変えて種々の還元生成物の合成を検討した結果、空気中で示差熱重量分析で分析したとき、再酸化の主たる発熱ピークが600℃以下、好ましくは550℃

*e"によれば、 V_2O_5 の還元生成物の種類は、酸素分圧によってV/Oの比が一定とならず種々の酸化状態をとることが報告されている。この文献に記載されている低次バナジウム酸化物を表-1に示す。

【0008】

【表1】

20 ※バナジウムを還元する方法として、つぎのように記載されているが、還元条件や還元生成物の物性、硫酸溶液に対する溶解性については何ら記載されていない。



また、触媒工学講座10 触媒学会編「元素別触媒便覧」290頁 (1967年) (株) 地人書館発行にはバナジウムの低次酸化物の溶解に関する記述がある。表-2にまとめた結果を示す。

【0011】

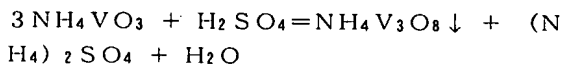
【表2】

以下、より好ましくは500℃以下の発熱ピークを示す低次バナジウム化合物は、硫酸水溶液に良く溶解することがわかった。該発熱ピークは低いほど好ましく、一般的にいて、その下限は350℃であるが、これに限定されるものではない。なお、示差熱重量分析において、2又はそれ以上の発熱ピークを示す場合は、本発明においては、それらのうち最も高いピークを採用するものとする。

【0014】出発原料として用いられる化合物は、5価のバナジウム化合物を含むものであれば特に限定されない。五酸化バナジウム (V_2O_5) およびメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) が好んで用いられる。これ

らは純度の高いものは勿論のこと、例えば、発電所の燃焼媒体から回収される不純物を含んだバナジウム化合物を使用することもできる。不純物を含む回収バナジウム化合物を使用する場合は、例えば、特開平8-148177号公報に記載のように、アンモニア水に溶解し、ついで酸性条件下でバナジウムイオンを加熱重合させてトリバナジン酸アンモニウム ($\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$) を析出させ、不純物を含有する濾液から分離することにより精製して使用することができる。

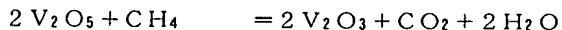
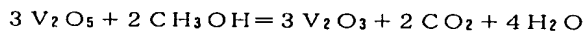
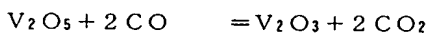
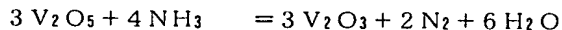
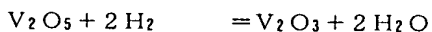
【0015】5価バナジウムの精製反応においては、硫酸溶液中でバナジウムイオンが次のような反応式で重合し、デカバナデートイオンを形成して赤みがかった橙色の溶液となる。この溶液は加熱すると分解して次のような反応でトリバナジン酸アンモニウムを生成して析出する。



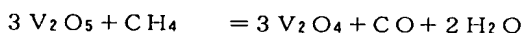
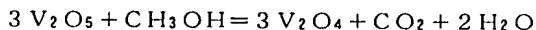
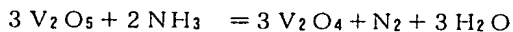
この析出物は結晶内に NH_4 イオンや H_2O を含むため還元反応中にこれらが結晶から飛散し、粒子内部まで貫通した多数の細孔が形成された酸化物となる。この為、酸素拡散が内部までし易く 600°C 以下の温度で再酸化されやすい酸化物となっている。このようなバナジウム化合物の精製工程から生ずる5価のバナジウム化合物はメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 又はトリバナジン酸アンモニウム ($\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$) が主なものである。これらのバナジン酸アンモニウムは、酸化性雰囲気中で $400 \sim 690^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより、同時に水分及びアンモニアが除去され、高純度の五酸化バナジウムが得られる。

【0016】これらの出発原料を種々の還元条件下で還元して低次バナジウム化合物を得ることができる。五酸化バナジウム (V_2O_5) の種々の還元ガスによる代表的な還元反応式を次に示す。

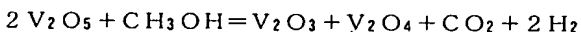
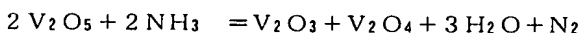
1) V_2O_3 の合成の場合



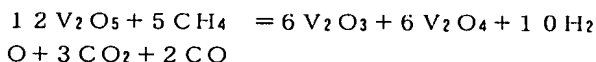
【0017】2) V_2O_4 合成の場合



【0018】3) $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_4$ 合成の場合



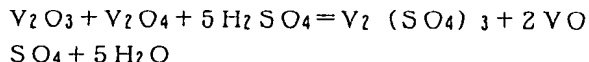
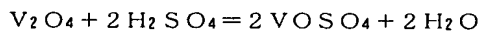
O



【0019】5価バナジウム化合物の還元操作は、還元により得られる低次バナジウム化合物の示差熱重量分析における再酸化の発熱ピークが 600°C 以下となるような還元条件であれば、いかなる還元条件を採用しても構わない。還元生成物の物性は、原料化合物の種類、還元ガスの種類、還元温度等の影響を受けるが、還元生成物、即ち低次バナジウム化合物の示差熱重量分析における再酸化の発熱ピークが 600°C 以下となるように、適宜好ましい条件が採用される。

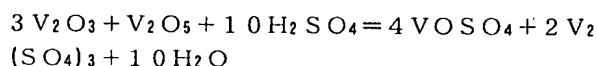
【0020】還元操作は、水素、アンモニア、一酸化炭素、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール等）、低級炭化水素（メタン、エタン、プロパン等）などの還元ガスの雰囲気で行われるが、中でも水素が最も好ましい。これらの還元ガスは必要に応じて不活性ガスを混合しても差し支えない。還元反応における温度条件としては、通常、 $450 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $550 \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲の温度が使用される。これらの範囲外であっても還元反応が進行するが、工業的な製造における温度条件としては、上記範囲が好ましい。反応時間は反応温度に依存するが、工業的な電解液製造の観点から、通常 $1 \sim 6$ 時間、好ましくは $2 \sim 4$ 時間である。出発原料中にアンモニアが含まれている場合は、アンモニアは還元反応の昇温中に 300°C 付近の温度で完全に除去される。還元反応は、例えばトンネル炉、ロータリーキルン炉、棚段式の炉等で行うことができる。還元されて炉から排出される還元生成物は、還元条件によって様々に変化するが、主として V_2O_3 又は V_2O_4 又は V_2O_3 と V_2O_4 の混合物などである。生成した還元生成物は、硫酸溶液に対する溶解度が高く、通常の常圧及び加圧の溶解槽で容易に溶解するので、濾過工程の負担が少ない生産速度の大きいバナジウム電解液の工業的製造プロセスが可能である。

【0021】低次バナジウム酸化物を硫酸溶液に溶解させることにより、3価、4価または3価/4価混合のバナジウム電解液が製造される。低次バナジウム酸化物の溶解機構については、今までに研究されておらず、明確なことは解っていない。溶解機構の推定をすると、まずバナジウム酸化物表面上の格子にある酸素と、表面に吸着したプロトンとの反応が起こると考えられる。化学反応式で示すと次のようになる。

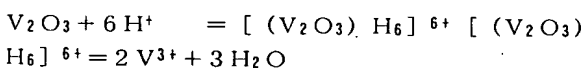


酸化物と硫酸が反応して硫酸塩を生成するところが律速であり、硫酸塩が生成した後は通常の水への溶解反応が起こる。溶解残は黒色の V_2O_3 である。溶解反応速度

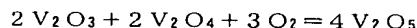
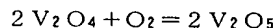
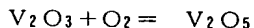
は、低次バナジウム酸化物の粒径、表面積等が影響するが、特に硫酸濃度の効果大きい。V電池で使用する電解液の組成は、普通バナジウム濃度が1～2モル、硫酸根濃度が4～6モルであるが、溶解反応速度を速めるために仕込みバナジウム濃度と硫酸濃度を高めて溶解反応を早めることもできる。硫酸イオンとバナジウムイオンの比が1～8、バナジウムイオン濃度が1～6Mの範囲、好ましくは硫酸イオンとバナジウムイオンの比が2～3で、バナジウムイオンの濃度が2～4Mの範囲で行うと溶解率が高くなり、高濃度電解液を製造することが出来る。必要であるならば、溶解反応終了後水で希釈して所望の電解液を得ることもできる。また、 V_2O_3 と V_2O_5 を混合させて溶解反応を行うと溶解速度が大幅に向上する。例えば、次のような反応によって V^{4+} と V^{3+} の比が1の混合バナジウム電解液を製造することができる。



【0022】反応時間の短縮や溶解率の向上のために、加圧溶解反応が常圧反応より好ましい。低次バナジウム酸化物の溶解速度は酸濃度が高くなるほど速くなるので次のようなメカニズムで進行しているものと推定される。



低次バナジウム酸化物の表面酸素にプロトンが吸着し、吸着中間体を形成し脱水するところが律速であろう。しかしながら、示差熱重量分析における再酸化の発熱ピークが600を越える低次バナジウム酸化物はこのような条件においても溶解率が極めて低い。この理由については、その詳細は明らかではないがプロトンの酸化物中の拡散が大きな原因であると思われる。再酸化の発熱ピークがより低温サイドにあるということは、酸素が酸化物中を良く拡散し、低次バナジウムと反応して次のような反応を起こしやすいと考えられる。



酸素が拡散しやすい細孔が酸化物の内部まで通じている低次バナジウム化合物は、プロトンも拡散し易く、溶解反応も起こりやすい。

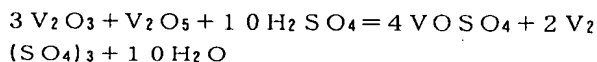
【0023】低次バナジウム酸化物を硫酸溶液に溶解させて、3価、4価または3価／4価混合のバナジウム電解液を製造する方法は特に限定されるものではない。一般的には、溶解反応槽に水を張り、低次バナジウム酸化物を所定量投入し、所定量の硫酸をポンプなどで注入する。この時発生する硫酸の希釈熱は反応溶液の加熱に使用することができる。良く攪拌をしながら60～150℃の温度範囲で常圧及び加圧下で2～8時間反応させる。反応終了後のバナジウム溶液は冷却して濾過した

後、電解液タンクに貯蔵する。溶解反応槽は通常のテフロンコーティングした反応槽やガラスライニングオートクレーブを用いることができる。

【0024】3価のバナジウム電解液または4価のバナジウム電解液の製造は、低次バナジウム化合物として、還元反応により3価のバナジウム酸化物(V_2O_3)または4価のバナジウム酸化物(V_2O_4)を生成させ、これを硫酸に溶解させることにより行うことができる。

【0025】3価及び4価の混合バナジウム電解液の製造は、3価のバナジウム酸化物の硫酸溶液(3価バナジウム電解液)に5価のバナジウム酸化物(V_2O_5)を所望の割合で加えるか、または V_2O_3 と V_2O_5 を所望に割合で硫酸に溶解させることにより、所望の比率の V^{3+}/V^{4+} 混合電解液を得ることができる。特に、 V_2O_3 と V_2O_5 を混合させて硫酸中で溶解反応を行うと溶解速度が大幅に向上することは驚くべきことである。

【0026】バナジウムを正及び負極活性物質とするバナジウムレドックス電池用電解液としては、3価と4価のモル比は50%：50%が好ましい。それは正極では3価バナジウムが4価バナジウムへ、一方負極では4価バナジウムが3価バナジウムへ、全て変換されるからである。工業的製造法においては、正確にこの比を一定にすることはプロセスを複雑にし、生産性が低下することとなる。そのため、通常は、45～55モル%の3価のバナジウム(V^{3+})および55～45モル%の4価のバナジウム(V^{4+})を含有する3価／4価混合バナジウム電解液を調製することが好ましい。このような組成の混合電解液の製造は、3価のバナジウムの硫酸溶液を調製し、これに前記5価のバナジウム化合物を加えるか、又は V_2O_3 と V_2O_5 を硫酸に溶解させることにより、その際、 V_2O_3 と V_2O_5 の混合割合を $V_2O_3 : V_2O_5$ のモル比で2.9：1.1～3.2：0.8にすることにより行うことができる。 V^{3+}/V^{4+} が1/1(50/50モル%)の割合の混合電解液は、下記式に示すように、 $V_2O_3 : V_2O_5$ を3：1の割合で使用することにより、該電解液を製造することができる。



【0027】

【発明の効果】この発明によれば、5価のバナジウムを含む化合物に還元操作を施して、示差熱重量分析によって分析した再酸化の発熱ピークが600℃以下の低次バナジウム化合物を合成する。この低次バナジウム化合物は硫酸水溶液に容易に溶解するので、3価のバナジウム含有率の高い3価又は4価バナジウム電解液を製造することが出来る。また、3価バナジウム溶液に V_2O_5 を加えて3価のバナジウムと反応させ、3価と4価バナジウムの混合電解液を作ることにもできる。本発明により、生産速度が大きく、濾過に対する負担の少ない経済的なバナジウム電解液の工業的製造が可能になった。

【0028】

【実施例】次ぎに本発明を実施例をもって具体的に説明する。

実施例1

攪拌機付きの20リットルの三つ口フラスコに、発電所の燃焼媒から回収したメタバナジン酸アンモニウム（鹿島北共同発電社製）1000gと20リットルの純水を入れて、攪拌しながら100℃に加熱し、メタバナジン酸アンモニウムを完全に溶解させた。得られた溶液をpHが1.8になるまで濃硫酸を滴下し、105℃の温度に維持しながら1時間反応させた。濃硫酸（純度97%）の滴下と同時に溶液は橙色になり、トリバナジン酸アンモニウムの析出が始まった。反応終了後、トリバナジン酸アンモニウムを含む反応スラリーを吸引濾過し、トリバナジン酸アンモニウムを回収した。この操作を4回繰り返して、約4kgのトリバナジン酸アンモニウムを製造した。得られたトリバナジン酸アンモニウムの分析値を表-3及び表-4に示す。

【0029】

【表3】

表-3 トリバナジン酸アンモニウムの不純物分析結果

不純物	定量値(mg/kg)	不純物	定量値(mg/kg)
Na	9.1	Si	56
K	<1	Cu	5.2
Ca	11	Fe	40
Mg	5.2	Ni	7.2
Al	14	Mo	43

【0030】

【表4】

表-4 トリバナジン酸アンモニウム中の水分及びアンモニウムイオン

項 目	V	NH ⁴⁺	水分
定量値(wt%)	37	4.2	27.5

【0031】このトリバナジン酸アンモニウム2kgを静置型の電気炉で550℃、4時間焼成し、水分とアンモニアを除去した後、をトンネル炉で650℃、滞留時間2時間で水素還元した。 V_2O_3 への還元率(%) $=[100 \times V_2O_3(\text{mol})/V_2O_5(\text{mol})]$ は98%であった。得られた生成物の示差熱重量分析[理学機社製:TAS-100]により測定された発熱ピークは、図1に示すように442℃であった。

【0032】還流管を付けた1リットルの四つ口フラスコに、上記生成物150gと約1リットルの4M硫酸溶液を入れ、良く攪拌しながら105℃で6時間加熱溶解した。反応液を冷却後、0.45μmのメンブレンフィルターで減圧濾過して未溶解残を除き、純水を加えて1

リットルに調整した。電解液の分析値を表-5に示す。

【0033】実施例2

実施例1で得られた生成物300gおよび6M硫酸溶液を用いた以外は、実施例1と同様の条件で電解液を調製した。電解液の分析値を表-5に示す。

【0034】実施例3

還流管付き2リットル四つ口フラスコに、純水500ml及び実施例1で得られた生成物300gを入れ、よく攪拌した。濃硫酸（純度97%）808g（8モル）をチューブポンプで20g/分の速度でフラスコに注入し、反応液濃度を約2倍の濃度で反応させた。反応温度は120℃（反応液の沸点）であった。4時間反応させた後、純水を加えて反応液を2リットルに調整し、さらに2時間反応を継続した。その後操作は実施例1と同様に行った。得られた電解液の分析値を表-5に示す。

【0035】実施例4

実施例1で得られたトリバナジン酸アンモニウム400gを2リットル/分の水素を流しながら、水素還元炉で600℃で4時間還元反応を行った。得られた還元生成物を実施例3と同様の操作により電解液を得た。分析値を表-5に示す。

【0036】実施例5

実施例1で得られたトリバナジン酸アンモニウム400gを2リットル/分の水素を流しながら、水素還元炉で1000℃で4時間還元反応を行った。得られた還元生成物の示差熱重量分析により測定された発熱ピークは、477℃を示した。この還元生成物を実施例3と同様の操作により電解液を得た。分析値を表-5に示す。

【0037】実施例6

2m³の溶解槽に回収メタバナジン酸アンモニウム80kg及び純水2m³を張り込み、90～95℃の温度に加熱して、完全に溶解させた。この溶液を冷却器を通して冷却した後、0.45μmのフィルターを通して固形物を除き、1m³の精製反応槽に送った。この反応槽に濃硫酸をポンプでpHが1.8になるまで添加し、加熱して90～97℃に維持した。1時間反応させた後冷却し、沈降槽に送液し、トリバナジン酸アンモニウムを沈降させて濃厚スラリーとした。このスラリーをスラリーポンプで遠心分離機に送り、水分を20%以下に調整したトリバナジン酸アンモニウムを製造した。これの50kgを温度600℃、滞留時間2時間でトンネル炉内で水素還元した。得られた還元生成物の示差熱重量分析により測定された発熱ピークは、442℃を示した。100リットルの内容積のグラスライニングオートクレーブに純水83.6kg、上記で得られた生成物15kg及び濃硫酸40.4kgを張り込み、反応温度125～135℃で、2時間加圧下に反応、溶解させた。圧力は溶液の蒸気圧である1.7～1.9kg/cm²であった。冷却後、濾過して得られた電解液の分析を行った。その結果を表-5に示す。

【0038】

11

12

【表5】

表-5

	全V濃度 %	V ³⁺ 濃度 M	SO ₄ ²⁻ 濃度 M	V ³⁺ 含有率 %	溶解率 %
実施例1	1.58	1.45	4.0	92	79
実施例2	3.64	3.28	6.0	90	91
実施例3	1.95	1.85	4.0	95	97.5
実施例4	1.95	1.90	4.0	97.4	97.5
実施例5	1.82	1.9	4.0	98.9	91
比較例1	0.82	0.8	4.0	97.6	41

【0039】実施例7

還流管付き1リットル四つ口フラスコに、純水250ml、実施例1で得られた生成物112.5g（V換算で1.5モル）、実施例1で得られたトリバナジン酸アンモニウム45g（V換算で0.5モル）を入れ、よく攪拌した。濃硫酸（純度97%）404.5g（4モル）をチューブポンプで20g/分の速度でフラスコに注入した。108℃（反応液の沸点）で15分間反応させ、純水を加えて反応液を約1リットルに調整した後、直ぐに冷却した。その後操作は実施例1と同様に行った。得られた電解液の分析値を表-6に示す。

【0040】実施例8

*還流管付き1リットル四つ口フラスコに、純水250ml、実施例1で得られた生成物75g（V換算で1モル）、実施例1で得られたトリバナジン酸アンモニウム91g（V換算で1モル）を入れ、よく攪拌した。濃硫酸（純度97%）404.5g（4モル）をチューブポンプで20g/分の速度でフラスコに注入した。108℃（反応液の沸点）で15分間反応させ、純水を加えて反応液を約1リットルに調整した後、直ぐに冷却した。その後操作は実施例1と同様に行った。得られた電解液の分析値を表-6に示す。

【0041】

【表6】

*
表-6

	全V濃度 %	V ³⁺ 濃度 M	V ⁴⁺ 濃度 M	SO ₄ ²⁻ 濃度 M	溶解率 %
実施例7	1.96	0.95	1.01	3.94	99.5
実施例8	1.88	—	1.98	3.96	99.0

【0042】実施例9

実施例1で用いたトリバナジン酸アンモニウム、200gを2ml/minの水素を流しながら、水素還元炉でそれぞれ550℃、600℃、650℃及び700℃の温度で4時間還元した。得られた還元生成物を用いて、実施※

※例7と同様な操作で電解液を調製した。分析結果を表-7に示す。

【0043】

【表7】

表-7

実験No.	1	2	3	4
還元温度(℃)	550	600	650	700
発熱ピーク(℃)	429	435	438	456
溶解組成				
全V (M)	1.91	1.97	1.94	1.96
V ³⁺ (%)	47	49	49	49
V ⁴⁺ (%)	53	51	51	51
溶解率(%)	95.5	98.5	97.0	98.0

【0044】比較例1

レアーメタル社製のV₂O₃標準試薬を用いた他は、実施例1と同様に行った。但し、試料量が限られていたため

実験のスケールは1/8で行った。示差熱重量分析により測定された標準試薬の発熱ピークは、622℃を示した。分析値を表-5に示す。

【0045】比較例2

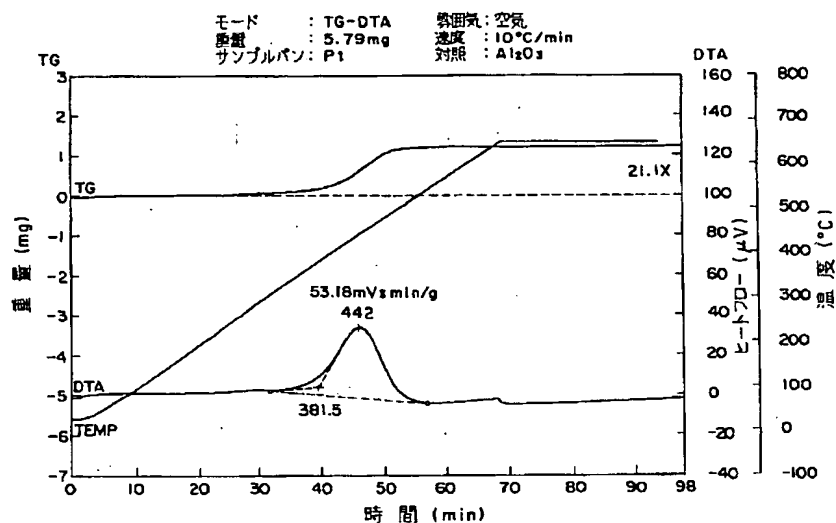
GFE社（ドイツ）製「ハイピュリティー」の低次バナジウム化合物を使用して、実施例1と同様の操作で濃硫酸に溶解させて電解液を製造した。低次バナジウム化合物の発熱ピークは650℃であり、得られた電解液のV

3+濃度は54モル%、V4+濃度は46モル%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた還元生成物の示差熱重量分析結果を示すチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 古里 洗一

茨城県鹿嶋市神栖町大字東和田16番地 鹿
 島北共同発電株式会社V電池開発室内

(72) 発明者 佐藤 完二

茨城県鹿嶋市神栖町大字東和田16番地 鹿
 島北共同発電株式会社V電池開発室内